

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭56—129221

⑯ Int. Cl.³
C 08 G 63/46

識別記号

庁内整理番号
6505—4 J

⑰ 公開 昭和56年(1981)10月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑱ オイルフリー・アルキド樹脂

⑲ 特 願 昭55—32433
⑳ 出 願 昭55(1980)3月14日
㉑ 発 明 者 大野亮太郎
四日市市森カ山町1

㉒ 発 明 者 荒川昌敏
四日市市森カ山町1
㉓ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

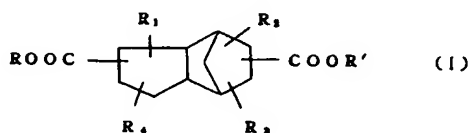
明 細 書

1. 発明の名称

オイルフリー・アルキド樹脂

2. 特許請求の範囲

(1) 芳香族多塩基酸と脂肪族多塩基酸の混合酸と、多価アルコールとから得られるオイルフリー・アルキド樹脂において、芳香族多塩基酸の少くとも一部が下記一般式(1)で示される脂環式化合物で置換されてなることを特徴とするオイルフリー・アルキド樹脂。



[ここに R₁, R₂, R₃, R₄ は水素または炭素数 1～3 のアルキル基、R, R' は水素または炭素数 1～8 のアルキル基を指す。]

(2) 一般式(1)で示される脂環式化合物が脂環式化合物と芳香族多塩基酸の合計量に対し 50 モ

ル以上である特許請求の範囲第(1)項記載のアルキド樹脂。

3. 発明の詳細な説明

本発明は溶剤に対する溶解性に優れ、耐薬品性の優れた塗料の製造に好適なオイルフリー・アルキド樹脂に関する。

アルキド樹脂は多価アルコールと多塩基酸またはこれに変性剤を加えて加熱縮合することによつて得られる樹脂であり、これら原料の種類によつて不硬化性、熱硬化性、酸硬化性等の種々のものが作られている。それらの用途としては塗料として消費されるものが多く、その他接着剤としても一部使用されている。

一般に常温乾燥型塗料には、乾性油、半乾性油脂酸、不乾性脂肪酸が変性用に用いられ油脂の含有率により、乾油性、中油性、短油性アルキドという名称で呼ばれている。

一万油脂を含まないアルキド樹脂は、特にオイルフリー・アルキド樹脂と呼ばれ、前記の油性アルキド樹脂と比較すると高い硬度と可塑性を有

わせもち、さらに設けた耐蝕性、耐汚染性、耐薬品性を有するため、近年多用されるようになってゐる。

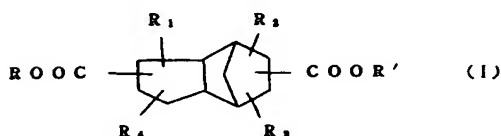
オイルフリー・アルキド樹脂は通常芳香族多環基酸と脂肪族多環基酸の混合酸と多価アルコールとによつて作られ、その酸化樹脂により縮合型あるいは二液型塗料として用いられる。縮合型としてはアミノ樹脂とブレンドした腕付塗装用塗料が代表例であり、また二液型としてはポリイソシアネートを硬化剤として使用する塗料をその代表例としてあげることができる。ポリイソシアネートと組合せて用いるオイルフリー・アルキド樹脂はポリエステルポリオールとも呼ばれる。

しかるにオイルフリー・アルキド樹脂は、油性アルキド樹脂のように脂肪族基を四環としてもたないため、溶剤に対する溶解性が悪いことを最大の欠点としている。このため溶剤型塗料として用いる場合には、ケトン系溶剤、セロソルブ系溶剤、エステル系溶剤等の高価な極性溶剤を使用せざるを得ない。この溶解性を改良するために少く

特開昭56-129221(2)
の脂肪酸で変性する試みもなされているが、オイルフリー・アルキド樹脂の特徴である前記の耐蝕性等が失われ好ましくない。

またアルキド樹脂は、骨格がポリエステルからなるためアルカリで加水分解され、耐アルカリ性が悪いことを欠点としている。

発明者らは、オイルフリー・アルキド樹脂の特徴を維持したまま、溶剤に対する溶解性ならびに耐アルカリ性の改良について鋭意研究の結果、芳香族多環基酸と脂肪族多環基酸の混合酸と、多価アルコールとから得られるオイルフリー・アルキド樹脂において、芳香族多環基酸の少くとも一部を、下記一般式で示される脂環式二環基酸化合物(以下単に脂環式化合物という)で置き換えることにより極めて優れた溶解性を有し、しかも耐アルカリ性の樹脂の開発に成功したものである。

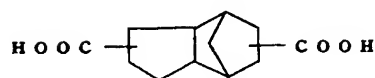


[ここにR₁, R₂, R₃, R₄は水素または炭数1~3のアルキル基、R, R'は水素または炭数1~8のアルキル基を表わす]

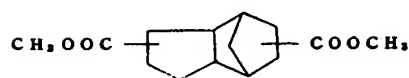
本発明に用いる上記一般式(1)で示される脂環式化合物はジシクロペンタジエン類を原料として、水素と一酸化炭素を用いてヒドロホルミル化した後、酸化するか、あるいは水またはアルコールと一酸化炭素を用いてヒドロカルボキシル化またはヒドロエステル化すること等により容易に得ることができる。

化合物の具体例を以下に示す。

(1) ジカルボキシトリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカン



(2) ジカルボキシメチルトリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカン



脂環式化合物を酸の形で加える場合には、そのまま多価アルコールと直接反応するが、エステルの形で加える場合にはエステル交換反応が必要である。

脂環式化合物の添加量は、芳香族多環基酸との合計量に対して5モル以上であればよく、50モル以上であることが望ましい。5モル未満では目的とする性質の改良を行なうことができないことによる。勿論芳香族多環基酸の全量を置換しても差し支えない。

本発明に係わるアルキド樹脂は、ケトン系溶剤、セロソルブ系溶剤、エステル系溶剤等の極性溶剤

のほか、トルエン、キシレン等の安価な芳香族溶剤にも溶解する。また、従来の樹脂と同様にアミノ樹脂あるいはポリイソシアネートで硬化して、溶剤型塗料として用いることができる。アミノ樹脂で硬化する場合は水溶性塗料とすることもできる。また、得られる塗膜の性能は、芳香族多環基酸として無水フタル酸、イソフタル酸を用いた従来のオイルフリー・アルキド樹脂に比較して、耐アルカリ性の腐蝕の向上がみられるほか、耐熱性にも優れている。その際オイルフリー・アルキド樹脂の特徴である耐水性、耐汚染性、可塑性、硬化性は全くそこなわれることはない。

本発明のオイルフリー・アルキド樹脂は、酸無水物、エポキシ化合物、ブロック・イソシアネート等の硬化剤により粉体塗料とすることもできるが、この塗料も耐熱性、耐アルカリ性に優れている。

本発明に係わるアルキド樹脂成分中脂環式化合物以外の成分は、従来公知のいわゆるオイルフリー・アルキド樹脂に使用されるものでよい。

以下に脂環式化合物の合成例を参考例として、オイルフリー・アルキド樹脂の製造例を実施例として示す。

参考例

〔ジカルボキシメチルトリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカンおよびジカルボキソトリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカンの合成〕

2.6 重量部当量付オートクレーブにジシクロペンタジエン268g(2.0モル)、メタノール160g(5.0モル)、ピリジン158g(2.0モル)、ジコバルトオクタカルボニル171g(0.5モル)を仕込み、窒素ガスで充分置換後、一酸化炭素ガスを室温で100g/分充填した。次にオートクレーブを110℃に加熱し3時間反応させ、さらに140℃に昇温して3時間反応させ、一酸化炭素ガスの吸収がとまるまで反応させた。反応後オートクレーブを冷却し、未反応一酸化炭素を排気した。反応混合物を窒素下でシクロヘキサン1ℓ中へ取り出し、溶液を分液除去後、水洗浄、水洗を行なった後、シクロヘキサンを除去し、減圧蒸留

特開昭56-129221(3)

酸成分のうち芳香族多環基酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等であり、脂肪族多環基酸としては、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、アゼライン酸等の飽和多環基酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和多環基酸が用いられる。

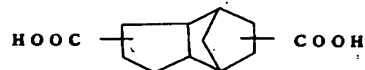
脂環式化合物またはこれと芳香族多環基酸の混合物と脂肪族多環基酸の割合は、10～90モル比で90～10モル比が適当である。

また、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の二価アルコール類；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価アルコール類；ペンタエリスリトール等の多価アルコール類がある。

酸成分と多価アルコール成分の割合は、全酸量：全ヒドロキシ当量で1：2.5～1.0.5の範囲で用いるのが望ましい。

を行ない沸点120～130℃/1mmHgの留分300gを得た。得られた化合物の酸化度は435であつた(ジカルボキシメチルトリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカンの理論酸化度445)。

次に得られた化合物を当量以上の水酸化カリウム水溶液と80℃で反応させてカルボン酸のカリウム塩とした後、エーテルで不溶物を除去した。次に10g塩酸を加えて液を酸性にして遊離のカルボン酸を得た。得られた化合物の酸価は498であり、ジカルボキソトリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカンの値500と一致する。ゲルパーミエーションクロマトグラフ、NMR、IRなどからも



であることを確認した。

実施例1

攪拌機、温度計、分溜コンデンサーを付した300ml三ツ口フラスコに、アジピン酸146g、ジカルボキソトリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカ

ン89.6g, トリメチロールプロパン22.8g, ネオペンチルグリコール38.5gを仕込み、窒素気流下に200～220℃で5時間反応させ、その後減圧下220℃で10分間反応させて酸化5のオイルフリー・アルキド樹脂を合成した。

この樹脂の溶剤に対する溶解性を樹脂/溶剤=20/80(重量比)で試験し、その結果を表1に示した。表中、○印は溶解したことを、×印は不溶であったことを示す。表1の結果から、供試溶剤の全てに溶解することがわかる。

次にこの樹脂のローブチルセロソルブ溶液に、ローブチル化メラミン溶液(大日本インキKK型スーパーベツカミンJ-820-60)を重量比で樹脂/ローブチル化メラミン=80/20の割合で加え、更に全樹脂固型分に対し同重量の酸化チタン(石原産業KK型タイベークR-820)を加えて白色ペイントを作り、JISK5400にもとづいて膜厚137μ、乾燥条件140℃、20分で塗膜を作製し、塗膜テストを行なった。結果を表2に示す。

し、JISK5400にもとづいて塗膜テストを行なった。結果を表2に示したが比較例と比較して光沢、硬質、可塑性、耐汚染性、耐候性は同等であり、耐蝕性、耐アルカリ性に優れている。

比較例

攪拌機、温度計、分留コンデンサーを付した300cc三ツロフラスコにアジピン酸14.6g, イソフタル酸6.4g, トリメチロールプロパン22.8g, ネオペンチルグリコール38.5gを仕込み、窒素気流下に200～220℃で5時間反応させた。その後減圧下220℃で10分間反応させて酸化7のオイルフリー・アルキド樹脂を合成した。

この樹脂の溶剤に対する溶解テスト結果を表1に示した。溶解するのはケトン系溶剤、セロソルブ系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤のみであり、炭化水素系溶剤には溶解しない。

次に実施例1と同様に白色ペイント塗膜を作製し、JISK5400にもとづいて塗膜テストを行なった。結果を表2に示した。

特開昭56-129221(4)

表2の結果から明らかなように、従来公知のオイルフリー・アルキド樹脂(比較例)と比較して光沢、硬質、可塑性、耐汚染性、耐候性は同等で、耐蝕性、耐アルカリ性に優れている。

実施例2

攪拌機、温度計、分留コンデンサーを付した300cc三ツロフラスコにトリメチロールプロパン22.8g, ネオペンチルグリコール38.5g, ジカルギンメチルトリンクロ[5, 2, 1, 0²]⁶デカン100.8gとエステル交換触媒として酢酸亜鉛0.5gを仕込み、窒素気流下190～230℃で理論量のメタノールが蒸出するまで反応させた。その後アジピン酸14.6gを添加し、220℃で2時間反応後減圧下220℃で10分間反応させて酸化5のオイルフリー・アルキド樹脂を合成した。

この樹脂の溶剤に対する溶解性を実施例1と同様の方法で試験した。結果を表1に示した。ケトン系溶剤、セロソルブ系溶剤、エステル系溶剤以外に芳香族炭化水素系溶剤にも溶解することが判る。

次に実施例1と同様に白色ペイント塗膜を作製

表1 樹脂の溶解テスト

溶剤の種類	樹脂の種類	実施例1	実施例2	比較例
トルエン		○	○	×
キシレン		○	○	×
テトラヒドロフラン		○	○	○
シクロヘキサノン		○	○	○
ローブチルセロソルブ		○	○	○
酢酸エチル		○	○	○

特開昭56-129221(5)

表2 塗膜性能テスト

樹脂の種類		実施例1	実施例2	比較例
塗膜性能テスト				
光沢	60°鏡面反射率(%)	91	91	89
硬度	鉛筆硬度	4H	4H	4H
耐屈曲性	φmm	2	2	4
耐衝撃性	du Pont 300φ×1/2", cm, 表	75	80	30
	200φ×1/2", cm, 裏	20	20	5
密着性	ゴバン目試験	100/100	100/100	100/100
耐沸騰水性	光沢保持率(%)	100	100	100
	du Pont 300φ×1/2", cm, 表	55	55	30
耐熱性	200℃ 30分 光沢保持率(%)	99	100	92
耐汚染性	口 紅	良	良	良
耐薬品性	10% NaOH	良	良	不良
	10% HCl	良	良	良
	3% NaCl } 室温 7日間	良	良	良
耐候性	サンシャイン・ウエザーメータ 500時間後光沢保持率(%)	87	85	86